

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-299797

(43) 公開日 平成8年(1996)11月19日

(51) Int. Cl. °	識別記号	F I	
B01J 23/88		B01J 23/88	Z
C07C 57/055	9450-4H	C07C 57/055	A
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全11頁)

(21) 出願番号	特願平8-63947	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月27日	(72) 発明者	梶 秀樹 群馬県佐波郡玉村町板井908-48
(31) 優先権主張番号	特願平7-68951	(72) 発明者	坂井 文雄 群馬県群馬郡群馬町保渡田1192
(32) 優先日	平7(1995)3月3日	(72) 発明者	和田 鴻一 神奈川県大和市草柳2-14-2
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	白石 一男 群馬県安中市大谷208
		(72) 発明者	小島 利丈 群馬県佐波郡玉村町福島1001-3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高活性でかつ機械的強度の大きい触媒及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】モリブデン、バナジウム、銅、アンチモンを必須成分として含有する触媒であって、触媒活性成分についての銅のK α 線を用いたX線回折の2 θ 値において22.2 \pm 0.3度のピークが最大である触媒。

【特許請求の範囲】

(Mo), (V), (W), (Cu), (Sb), (X), (Y), (Z),
(O), (1)

(式中、Mo、V、W、Cu、Sb、およびOはそれぞれ、モリブデン、バナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、Xはアルカリ金属、およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Zはニオブ、セリウム、すず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、サマリウム、ゲルマニウム、チタンおよび珪素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。またa、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比を示し、モリブデン原子12に対して、aは $0 < a \leq 10$ 、bは $0 \leq b \leq 10$ 、cは $0 < c \leq 6$ 、dは $0 < d \leq 10$ 、eは $0 \leq e \leq 0.5$ 、fは $0 \leq f \leq 1$ 、gは $0 \leq g < 6$ を表す。また、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)で示される触媒活性成分の組成を有する触媒であって、該触媒活性成分についての銅のK α 線をを用いたX線回折の 2θ 値(θ はX線回折における回折角度をさす。)において、 22.2 ± 0.3 度のピーク強度が最大である触媒。

【請求項2】触媒活性成分を構成する元素のうち金属元素(以下、触媒活性元素という)またはこれらの化合物を含有する水溶液または水分散体を乾燥して得た乾燥粉体を焼成してなる触媒であって、該触媒の5gを純水75gに加え、5分間攪拌した時の電気電導度が $100 \sim 2000 \mu S/cm$ である請求項1記載の触媒。

【請求項3】乾燥粉体が噴霧乾燥して得られたものである請求項2記載の触媒。

【請求項4】触媒活性元素またはこれらの化合物を含有する水溶液または水分散体がアンチモンの原料源として三酸化アンチモンを水と混合して得られた水溶液または水分散体である請求項3記載の触媒。

【請求項5】請求項1～4項のいずれか1項に記載の触媒を打錠、押し出し成型、または被覆処理を施して得られた触媒であって、該触媒の $0.01 \sim 200 \mu m$ の径を有する細孔の全容積を100とした場合において、 $0.01 \sim 0.1 \mu m$ の範囲の径を有する細孔の全容積が20以下、 $0.1 \sim 1 \mu m$ の範囲の径を有する細孔の全容積が30以下、 $1 \sim 10 \mu m$ の範囲の径を有する細孔の全容積が40以上、 $10 \sim 200 \mu m$ の範囲の径を有する細孔の全容積が50以下である触媒。

【請求項6】アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造するために用いられる請求項1～5のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項7】(a)触媒活性元素またはこれらの化合物を含有する水溶液または水分散体を乾燥し、乾燥粉体を調製する工程

【請求項1】式(1)

(Mo), (V), (W), (Cu), (Sb), (X), (Y), (Z),

(b)工程(a)で得られた乾燥粉体を焼成し、触媒活性成分の粉体を得る工程

(c)工程(b)で得られた触媒活性成分の粉体を転動造粒装置を用いて担体に被覆する工程
からなることを特徴とする被覆された請求項1～6のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

【請求項8】工程(c)において、触媒活性成分の粉体と共に強度向上材を用いる請求項7記載の製造方法。

【請求項9】工程(c)において、触媒活性成分の粉体と共にバインダーを用いる請求項7または8記載の製造方法。

【請求項10】バインダーが、ジオール類またはトリオール類である請求項9記載の製造方法。

【請求項11】トリオール類がグリセリンである請求項10記載の製造方法。

【請求項12】強度向上材がセラミック繊維である請求項8記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な触媒およびその製造方法に関する。更に詳しくは、アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造するのに適した触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクロレインを気相接触酸化してアクリル酸を製造する触媒に関する特許は特公昭41-1775、特公昭44-12129等に記載がある。また特開昭47-8360にはアンチモン、モリブデン、バナジウム、タングステンを必須成分とし、銅等を微量成分として含む触媒の記載がある。更に特開昭48-96514にはモリブデン、バナジウム、タングステン、すずを必須成分とし、アンチモン、銅等を任意成分に含む触媒が開示されている。

【0003】特開昭51-11709には銅、すず、アンチモン、クロム等を任意成分にした触媒が、特開昭52-23589にはアンチモン・ニッケル化合物を添加した触媒が、特開昭52-153889には銅、アンチモン等を任意成分にした被覆触媒が、特開昭58-166939には銅、アンチモン等を任意成分にしたリング状触媒が、特開平3-218334には高収率、高生産性の触媒がそれぞれ開示されている。これら触媒の中には、既に工業化されアクリル酸の製造に使用されているものもあるがそれらの生産性は必ずしも満足できるものではなく、最近のアクリル酸の需要の伸びに従い更に生産性の高い触媒が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年アクロレインを気

相接触酸化してアクリル酸を製造する際、生産性を向上させるために採用される製造条件の一つとして、触媒容積当たりのアクロレインの供給量を増やすという方法

(高負荷反応条件)がある。アクロレインの酸化反応は発熱反応であり、このような原料供給量の増大に伴う発熱量の増加の結果生じるホットスポットは例えば触媒活性成分の元素として最も多く使用されているモリブデンの飛散を引き起こす傾向がある。また、この反応に用いられる触媒が打錠または押し出し成型、被覆処理等の方法により得られた触媒である場合、その機械的強度が小さいと、例えば反応管に触媒を充填する際に、破損ないし剥離した触媒活性成分の粉体が反応管を詰まらせ反

(Mo), (V), (W), (Cu), (Sb), (X), (Y), (Z), (O), (1)

(式中、Mo, V, W, Cu, Sb, およびOはそれぞれ、モリブデン、バナジウム、タングステン、銅、アンチモンおよび酸素を示し、Xはアルカリ金属、およびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を、Zはニオブ、セリウム、ずず、クロム、マンガン、鉄、コバルト、サマリウム、ゲルマニウム、チタンおよび砒素からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素をそれぞれ示す。またa, b, c, d, e, f, g およびhは各元素の原子比を示し、モリブデン原子12に対して、aは $0 < a \leq 10$ 、bは $0 \leq b \leq 10$ 、cは $0 < c \leq 6$ 、dは $0 < d \leq 10$ 、eは $0 \leq e \leq 0.5$ 、fは $0 \leq f \leq 1$ 、gは $0 \leq g < 6$ を表す。また、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である。)で示される触媒活性成分の組成を有する触媒であって、該触媒活性成分についての銅のK α 線を用いたX線回折の 2θ 値(θ はX線回折における回折角度をさす。)において、 22.2 ± 0.3 度のピーク強度が最大である触媒、

(2) 触媒活性成分を構成する元素のうち金属元素(以下、触媒活性元素という)またはこれらの化合物を含有する水溶液または水分散体を乾燥して得た乾燥粉体を焼成してなる触媒であって、該触媒の粉体5gを純水75gに加え、5分間攪拌した時の電気電導度が $100 \sim 2000 \mu S/cm$ である上記(1)記載の触媒、

(3) 乾燥粉体が噴霧乾燥して得られたものである上記(2)記載の触媒、

(4) 触媒活性元素またはこれらの化合物を含有する水溶液または水分散体がアンチモンの原料源として三酸化アンチモンを水と混合して得られた水溶液または水分散体である上記(3)記載の触媒、

(5) 上記(1)～(4)のいずれか1項に記載の触媒を打錠、押し出し成型、または被覆処理を施して得られた触媒であって、該触媒の $0.01 \sim 200 \mu m$ の径を有する細孔の全容積を100とした場合において、0. 40

応管中の異常な圧力上昇を招くという問題が発生する。従って打錠、押し出し成型、被覆処理した後の触媒には機械的強度(例えば摩損度)にすぐれていることが求められる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的にあった触媒を得るべく研究を重ねた結果、従来よりも低温で高活性、高選択性でかつ機械的強度の大きい(摩損度の小さい)触媒を見だし、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、

【0006】(1)式(1)

$0.1 \sim 0.1 \mu m$ の範囲の径を有する細孔の全容積が20以下、 $0.1 \sim 1 \mu m$ の範囲の径を有する細孔の全容積が30以下、 $1 \sim 10 \mu m$ の範囲の径を有する細孔の全容積が40以上、 $10 \sim 200 \mu m$ の範囲の径を有する細孔の全容積が50以下である触媒、

(6) アクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してアクリル酸を製造するために用いられる上記(1)～(5)のいずれか1項に記載の触媒、

(7) (a) 触媒活性元素またはこれらの化合物を含有する水溶液または水分散体を乾燥し、乾燥粉体を調製する工程

(b) 工程(a)で得られた乾燥粉体を焼成し、触媒活性成分の粉体を得る工程

(c) 工程(b)で得られた触媒活性成分の粉体を転動造粒装置を用いて担体に被覆する工程

からなることを特徴とする被覆された上記(1)～

(6)のいずれか1項に記載の触媒の製造方法、

(8) 工程(c)において、触媒活性成分の粉体と共に強度向上材を用いる上記(7)記載の製造方法、

(9) 工程(c)において、触媒活性成分の粉体と共にバインダーを用いる上記(7)または(8)記載の製造方法、

(10) バインダーが、ジオール類またはトリオール類である上記(9)記載の製造方法、

(11) トリオール類がグリセリンである上記(10)記載の製造方法、

(12) 強度向上材がセラミック繊維である上記(8)記載の製造方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の触媒において前記式

(1)で表される触媒活性成分における各元素の組成比は前記の通りであるが、より好ましくは、aは $2 \leq a \leq 5$ 、bは $0.2 \leq b \leq 2$ 、cは $0.2 \leq c \leq 4$ 、dは $0.3 \leq d \leq 5$ 、eは $0 \leq e \leq 0.2$ 、fは $0 \leq f \leq 0.5$ 、gは $0 \leq g \leq 3$ である。

【0008】本発明の触媒は、式(1)で示した触媒活

性成分を構成する各金属元素またはその化合物を含有する水溶液（または水分散液）を乾燥して得られた粉体を焼成したのち、必要により成型して得ることができる。本発明において用いる触媒活性元素の化合物の種類としては、焼成により酸化物となりうる化合物であれば特に限定されず、触媒活性元素の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、酸化物等がその例として挙げられる。これらの化合物の用いる具体例としては、モリブデンの化合物として、三酸化モリブデン、モリブデン酸またはその塩、バナジウムの化合物として、五酸化バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸またはその塩、タングステン化合物として、タングステン酸またはその塩、銅の化合物として、酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、モリブデン酸銅等が挙げられる。また、用いるアンチモンの化合物の具体例としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、三塩化アンチモン等が挙げられる。これらアンチモンの化合物のうち三酸化アンチモンが好ましく、このものは化学処理なしでそのまま使用するのが好ましい。ここで三酸化アンチモンを化学処理なしでそのまま使用すると、例えば硝酸や硫酸等の酸、過酸化水素等の酸化剤、アルカリ等に三酸化アンチモンを接触させ水に溶解（または分散）しやすくする等の化学処理を施さないことを意味する。また、三酸化アンチモンは微粉体状で用いるのが好ましい。これら触媒活性元素の化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0009】本発明の触媒を調製する際には、まず上記した触媒活性元素またはその化合物を含有する水溶液または水分散体を調製する。以下特に断りのないかぎりこれらの水溶液または水分散体を併せて単にスラリー溶液という。本発明においては、スラリー溶液が水溶液であるのが好ましい。スラリー溶液における各触媒活性元素の化合物の含有割合は、各触媒活性元素の原子比が上記した範囲であれば特に制限はない。水の使用量は、用いる化合物の全量を完全に溶解できる（または均一に混合できる）量であれば特に制限はないが、下記する乾燥工程や温度等を勘案して適宜決定され、通常化合物の合計重量100重量部に対して200～2000重量部である。水の量が少な過ぎると化合物を完全に溶解（または均一に混合）できない。また、水の量が多過ぎると乾燥工程のエネルギーコストの問題や乾燥が不十分になるとい

問題が生じる。

【0010】次いで上記で得られた均一なスラリー溶液を乾燥する。乾燥方法は、スラリー溶液が乾燥でき、粉体が得られる方法であれば特に制限はなく、例えばドラム乾燥、凍結乾燥、噴霧乾燥等が挙げられる。これらのうち本発明においては、スラリー溶液状態から短時間に粉末状態に乾燥することができるという理由で噴霧乾燥が好ましい。この場合の乾燥温度はスラリー溶液の濃度、送液速度等によって異なるが概ね乾燥機の出口にお

ける温度が85～130℃である。また、この際得られる乾燥粉体の平均粒径が20～60μmとなるよう乾燥するのが好ましい。

【0011】次いで上記で得られた乾燥粉体を200～600℃で、1～15時間焼成し、必要により粉砕して本発明の触媒を得ることができるが、通常は下記で述べる成型方法により成型するのが好ましい。また、成型を行う場合の焼成は、成型工程前に行う予備焼成と成型後に行う後焼成の2回に分けて行うのが好ましい。また、焼成方法は公知の方法が実施可能で特に制限はない。成型方法による触媒の製法は例えば次のように行われる。この場合予備焼成の温度は通常250～500℃、好ましくは300～450℃、予備焼成の時間は通常1～15時間、好ましくは3～6時間である。このような予備焼成工程は、出来上がった成型触媒を反応管に充填する際、触媒活性成分の粉化や剥離を防ぎ、摩損度の小さい成型触媒が得られるという効果がある。

【0012】次いで、上記予備焼成後の顆粒（以下特に断りのない限りこれを予備焼成顆粒という）をそのままあるいは必要により粉砕したのち成型する。この際、前記予備焼成顆粒（または必要により粉砕した粉体）5gを、純水75gに加え0～15℃で5分間攪拌した際の電気電導度が100～2000μS/cm、好ましくは500～1500μS/cmの触媒は特に高活性であり、成型触媒の摩損度も小さくなり、高性能触媒となる。

【0013】前記のような予備焼成顆粒だけでも十分に触媒能のある触媒が得られるが、予備焼成顆粒を成型し用いるのが好ましい。成型の方法としては、必要によりバインダーと混合した予備焼成顆粒を（A）打錠成型、（B）シリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等の成型助剤と混合し球状やリング状に押し出し成型する方法、（C）炭化珪素、アルミナ、ムライト、アラシタム等の直径2.5～10mmの球形担体に転動造粒法等により被覆担持する方法等が挙げられる。

【0014】前記においてバインダーとしては、水、エタノール、高分子系バインダーのポリビニールアルコール、無機系バインダーのシリカゾル水溶液等が挙げられるが、エチレングリコールやグリセリン等のジオール類やトリオール類等のアルコール類が好ましく、グリセリンが特に好ましい。アルコール類はそのまま用いてもよいが、濃度10重量%以上の水溶液として用いることが高性能触媒を得るのに有効である。これらバインダーの使用量は、予備焼成顆粒100重量部に対して通常10～50重量部である。

【0015】また、更に必要によりシリカゲル、珪藻土、アルミナ粉末等の成型助剤を用いてもよい。成型助剤の使用量は、予備焼成顆粒100重量部に対して通常5～60重量部である。また、更に必要によりセラミックス繊維、ウイスキー等の無機繊維等の強度向上材を用

いる事は、触媒の機械的強度の向上に有用である。しかし、チタン酸カリウムウイスキーや塩基性炭酸マグネシウムウイスキーの様な触媒成分と反応する繊維は好ましくない。これら繊維の使用量は、予備焼成顆粒100重量部に対して通常1~30重量部である。

【0016】前記成型助剤及び強度向上材は、通常予備焼成顆粒と混合して用いられる。また、バインダーは予備焼成顆粒等と混合して用いてもよいし、後述するように成型器に予備焼成顆粒等を添加すると同時に、または前後に添加してもよい。

【0017】これら成型方法のうち前記したように

(C)の転動造粒法が好ましい。この方法は、例えば固定容器内の底部に、平らなあるいは凹凸のある円盤を有する装置中で、円盤を高速で回転することにより、容器内の担体を自転運動と公転運動の繰返しにより激しく攪拌させ、ここにバインダーと予備焼成顆粒と必要により成型助剤並びに強度向上材の混合物を添加することにより該混合物を担体に被覆する方法である。バインダーは、①前記混合物に予め混合しておく、②混合物を固定容器内に添加すると同時に添加、③混合物を添加した後に添加、④混合物を添加する前に添加、⑤混合物とバインダーをそれぞれ分割し、⑥~④を適宜組み合わせる。このうち⑥においては、例えば混合物の固定容器壁への付着、混合物同士の凝集がなく担体上に所定量が担持されるようオートフィーダー等を用いて添加速度を調節して行うのが好ましい。

【0018】上記(C)の方法において用いる担体の具体例としては、炭化珪素、アルミナ、ムライト、アラシウム等の直径2.5~10mmの球形担体等が挙げられる。これら担体のうち気孔率が30~50%、吸水率が10~30%の担体を用いるのが好ましい。担体は通常、予備焼成顆粒/(予備焼成顆粒+担体)=10~75重量%、好ましくは15~50重量%となる量使用する。

【0019】前記(A)~(C)の方法により得られた予備焼成顆粒の成型品は、それが例えば円柱状である場合、直径2mm~10mm、高さ3~20mm、球形である場合、直径が3~15mm程度であることが好ましい。

【0020】このようにして得られた予備焼成顆粒の成型品を後焼成して触媒を得ることができる。この場合の焼成温度は通常250~500℃、好ましくは300~450℃、焼成時間は1~50時間である。本発明においては、この後焼成した後の成型品(以下これを成型触媒という)の触媒活性成分について銅のK α 線を用いて

$$\frac{\text{アクロレイン転化率(モル\%)}}{\text{供給したアクロレインのモル数}} = 100 \times \frac{\text{(反応したアクロレインのモル数)}}{\text{(供給したアクロレインのモル数)}} \quad (2)$$

$$\frac{\text{アクリル酸選択率(モル\%)}}{\text{転化したアクロレインのモル数}} = 100 \times \frac{\text{(生成したアクリル酸のモル数)}}{\text{(転化したアクロレインのモル数)}} \quad (3)$$

測定したX線回折の2 θ 値が、22.2 \pm 0.3度のピーク強度が最も大きく、かつ他のピークとの強度比が同等以上、好ましくは1.6倍以上、さらに好ましくは2倍以上、特に好ましくは4倍以上であることが好ましい。ここで2 θ 値とは、X線回折における回折角度

(θ)の2倍の値を意味する。また、他のピークとは、22.2度 \pm 0.3度以外に現れるピーク、酸化モリブデンに由来するピーク(例えばASTM(American Society for Testing Material)カードの5-508、21-569、35-609や37-1445等に記載)や酸化モリブデンの一部をバナジウム、タングステン、アンチモン等の本発明における触媒活性元素の少なくとも一種で置換した化合物及び原料として用いた触媒活性元素の化合物等に由来するピークを意味する。また、成型触媒についてX線回折測定をした場合、担体として用いたアルミナや任意成分である強度向上材等に由来するピークが最大となる場合がある。このような場合、前記においてこれらに由来するピークは考慮に入れない。また、前記のような特定のX線回折パターンを持つ成型触媒を得るためには予備焼成顆粒について、前記と同様にしてX線回折測定した場合のピークが前記と同様な特徴を示すような予備焼成顆粒を用いるのが好ましい。

【0021】成型触媒とした本発明の触媒は、0.01~200 μ mの径を有する細孔の全容積が0.01~1.0ml/g、好ましくは、0.01~0.4ml/g、比表面積が0.5~10m²/g、好ましくは、1.0~5.0m²/gであるのが好ましい。また、その細孔分布は、0.01~200 μ mの径を有する細孔の全容積を100とした場合において、0.01~0.1 μ mの範囲の径を有する細孔の全容積が20以下、0.1~1 μ mの範囲の径を有する細孔の全容積が30以下、1~10 μ mの範囲の径を有する細孔の全容積が40以上、10~200 μ mの範囲の径を有する細孔の全容積が50以下であるのが好ましい。

【0022】

【発明の効果】本発明の触媒は、従来のものに較べて、低温での活性が高く、しかもアクリル酸選択率が高いために高負荷条件の反応に使用することが可能となり、またその摩損度も小さく工業的価値が極めて大きい。

【0023】

【実施例】以下、実施例、比較例により本発明を更に詳細に説明する。尚、本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。また、実施例、比較例中の部は重量部を意味し、また、アクロレイン転化率、アクリル酸選択率、アクリル酸収率は下式(2)~(4)のように定義する。

アクリル酸収率 = $100 \times (\text{生成したアクリル酸のモル数}) / (\text{供給したアクリロレインのモル数})$

X線回折の測定には、日本電子製JDX-7F型またはRIGAKU製RINT-1100V型を用いた。細孔分布の測定には、水銀圧入式ポロシメーター（島津マイクロメリティックス製ポアサイザー9320型）を用

摩損度 (wt%) = $100 \times (\text{サンプル重量} - 2.36 \text{ mmふるい上の残サンプル重量}) / \text{サンプル重量}$

電気電導度の測定は、試料5gを純水75gに分散させて、5分間攪拌し、TOA Electronics Ltd. 製CM-20S型を用いて測定した。

【0024】実施例1

攪拌モーターを備えた調合槽(A)に95℃の脱イオン水600部とタングステン酸アンモニウム16.26部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム18.22部、モリブデン酸アンモニウム110部を溶解する。次に、三酸化アンチモン粉末3.78部を加える。脱イオン水96部の入った調合槽(B)に硫酸銅15.56部を溶解し、その溶液を調合槽(A)に加えスラリー溶液を得た。噴霧乾燥機の出口温度が約100℃になるように送液量を調整して上記で得られたスラリー溶液を乾燥した。このようにして得られた顆粒を炉の温度を室温より毎時約60℃で昇温させ、390℃で約5時間焼成（予備焼成）した。この予備焼成顆粒のX線回折の2θ値の測定結果は、メインピーク（22.2度）と2番目に大きなピーク（27.0度）の強度比が100:23であった。このX線回折の2θ値の測定結果を図1に示す。

【0025】次いで予備焼成顆粒をボールミルで粉砕し、粉体（以下これを予備焼成粉体という）を得た。この予備焼成粉体の電気電導度を測定した結果、1050 μS/cmであった。転動造粒機を用いて、気孔率40%、吸水率19.8%、直径4mmのアランダム担体36部にグリセリンの20重量%水溶液2.4部を振りかけながら、上記で得られた12部の予備焼成粉体を担持

アクリロレイン

未反応プロピレン+その他有機化合物

酸素

スチーム

窒素含有不活性ガス

反応結果を、表1に示す。

【0028】実施例2

転動造粒機を用いて、気孔率34%、吸水率17%、直径3.5mmのアランダム担体36部にグリセリンの20重量%水溶液3部を振りかけながら、実施例1で得られた予備焼成粉体24部を担持させた。このようにして得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させ、390℃で5時間焼成し本発明の触媒を得た。このようにして得られた本発明の触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。

(4)

いた。摩損度は、荳垣医理化学工業製錠剤摩損度試験機で測定した。その測定は、触媒を25rpmで、10分間回転させた後、2.36mmの標準ふるいでのふるい、同ふるい上の触媒重量を測定し、式(5)で求めた。

(5)

させた。得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させ、390℃で5時間焼成し、本発明の触媒を得た。このようにして得られた本発明の触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。

Mo_{0.2}V₃W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.8}

得られた触媒のX線回折測定の結果は、アランダム担体に基づくアルミナのピークが検出されたが、その他のピークは予備焼成顆粒の結果とほぼ同様であった。このX線回折の2θ値の測定結果を図2に示す。

【0026】また、得られた触媒の細孔分布を測定した結果、0.01~200 μmの径を有する細孔の全容積を100とすると0.01~0.1 μmの範囲の径を有する細孔の全容積が7、0.1~1 μmの範囲の径を有する細孔の全容積が7、1~10 μmの範囲の径を有する細孔の全容積が64、10~200 μmの範囲の径を有する細孔の全容積が22であった。また、0.01~200 μmの径を有する細孔の全容積は0.09 ml/gであった。また、この触媒の摩損度は、0.3 wt%、比表面積は2.2 m²/gであった。

【0027】このようにして得られた触媒30mlを内径21.4mmの反応管に充填し、モリブデン-ビスマス系触媒を用いてプロピレンを気相接触酸化して得られたガスに酸素と窒素を追加した下記の組成ガスを導入し、SV（空間速度；単位時間当りの原料ガスの流量/充填した触媒の見かけ容積）を1800/hで反応を行った。

5.5 vol%

1.3 vol%

7.4 vol%

27.0 vol%

58.8 vol%

Mo_{0.2}V₃W_{1.2}Cu_{1.2}Sb_{0.8}

また、触媒の細孔分布を測定した結果、0.01~200 μmの径を有する細孔の全容積を100とすると0.01~0.1 μmの範囲の径を有する細孔の全容積が10、0.1~1 μmの範囲の径を有する細孔の全容積が9、1~10 μmの範囲の径を有する細孔の全容積が63、10~200 μmの範囲の径を有する細孔の全容積が18であった。また、この触媒の摩損度は、0.5 wt%、比表面積は3.5 m²/gであった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反

応結果を、表1に示す。

【0029】実施例3～6

実施例3は硫酸銅を5.19部、実施例4は硫酸銅を10.37部、実施例5は硫酸銅を23.33部、実施例6は硫酸銅を32.40部を用いた他は、実施例1と同様に本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は、下記の通りであった。

実施例3 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{0.4}, \text{Sb}_{0.3}$

実施例4 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{0.4}, \text{Sb}_{0.3}$

実施例5 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.1}, \text{Sb}_{0.3}$

実施例6 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{2.2}, \text{Sb}_{0.3}$

【0030】以上で得られた触媒の触媒活性成分のX線回折の 2θ 値の測定結果、メインピークは本発明の触媒の特徴である 22.2° のピークであったが、酸化モリブデンに特有のピークはブロードなピーク群状態を示しピークとして認められなかった。なお、各実施例で用いた予備焼成粉体の電気電導度は、 $200 \sim 1400 \mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲であった。また、いずれの触媒も摩損度は、 0.5% 以下であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表1に示す。

【0031】実施例7～10

実施例7は三酸化アンチモンを2.27部、実施例8は三酸化アンチモンを7.56部、実施例9は三酸化アンチモンを15.13部、実施例10は三酸化アンチモンを22.70部を用いた他は、実施例1と同様に本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は、下記の通りであった。

実施例7 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.2}, \text{Sb}_{0.3}$

実施例8 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.2}, \text{Sb}_{1.0}$

実施例9 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.2}, \text{Sb}_{2.0}$

実施例10 $\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.2}, \text{Sb}_{3.0}$

【0032】以上で得られた触媒の触媒活性成分のX線回折の 2θ 値の測定結果、メインピークは本発明の触媒の特徴である 22.2° のピークであったが、酸化モリブデンに特有のピークはブロードなピーク群状態を示しピークとして認められなかった。なお、各実施例で用いた予備焼成粉体の電気電導度を測定したところ、いずれも $150 \sim 1200 \mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲であった。また、いずれの触媒の摩損度も、 0.6% 以下であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表2に示す。

【0033】実施例11

攪拌モーターを備えた調合槽(A)に 95°C の脱イオン水600部とタングステン酸アンモニウム16.26部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム18.22部、モリブデン酸アンモニウム110部を溶解する。次に、三酸化アンチモン粉末3.78部を加える。脱イオン水96部の入った調合槽(B)に硫酸銅15.56部と硝酸カリウム1.05部を溶解し、その溶

液を調合槽(A)に加えスラリー溶液を得た。噴霧乾燥機の出口温度が約 100°C になるように送液量を調整して上記で得られたスラリー溶液を乾燥した。このようにして得られた顆粒を炉の温度を室温より毎時約 60°C で昇温させ、 390°C で約5時間焼成し予備焼成顆粒を得た。

【0034】転動造粒機を用いて、直径4mmのアラダム担体36部にグリセリンの20重量%水溶液2.4部を振りかけながら、上記で得られた予備焼成顆粒をボールミルで粉砕した予備焼成粉体12部を担持させた。このようにして得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約 70°C で昇温させ、 390°C で5時間焼成し本発明の触媒を得た。このようにして得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。

$\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.2}, \text{Sb}_{0.3}, \text{K}_{0.2}$

また、ここで用いた予備焼成顆粒のX線回折の 2θ 値の測定結果、メインピーク(22.2°)と2番目に大きなピーク(26.7°)の強度比は $100:28$ であり、得られた触媒の触媒活性成分についてもほぼ同様であった。また、得られた触媒の細孔分布を測定した結果、 $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ の径を有する細孔の全容積を100とすると $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の径を有する細孔の全容積が9、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の径を有する細孔の全容積が6、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の径を有する細孔の全容積が73、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の径を有する細孔の全容積が12であった。また、この触媒の摩損度は、 $0.3\text{wt}\%$ 、比表面積は $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表2に示す。

【0035】実施例12

硝酸カリウムの代わりに硝酸カルシウム2.45部を用いた他は、実施例11と同様に触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。

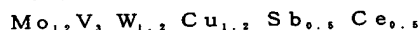
$\text{Mo}_{0.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.2}, \text{Sb}_{0.3}, \text{Ca}_{0.2}$

また、ここで用いた予備焼成顆粒のX線回折の 2θ 値の測定結果、メインピーク(22.2°)と2番目に大きなピーク(27.3°)の強度比は $100:36$ であり、得られた本発明の触媒の触媒活性成分についてもほぼ同様であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表2に示す。

【0036】実施例13

攪拌モーターを備えた調合槽(A)に 95°C の脱イオン水600部とタングステン酸アンモニウム16.26部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム18.22部、モリブデン酸アンモニウム110部を溶解する。次に、三酸化アンチモン粉末3.78部を加え、20分後に酸化セリウム4.47部を加える。脱イオン水96部の入った調合槽(B)に硝酸銅15.05部を溶解し、その溶液を調合槽(A)に加えスラリー溶液

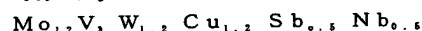
を得た。噴霧乾燥機の出口温度が約100℃になるように送液量を調整して上記で得られたスラリー溶液を乾燥した。このようにして得られた顆粒を炉の温度を室温より毎時約60℃で昇温させ、370℃で約5時間焼成し予備焼成顆粒を得た。転動造粒機を用いて、直径4mmのアランダム担体36部にグリセリンの20重量%水溶液2.4部を用いて、上記で得られた予備焼成顆粒をボールミルで粉砕した予備焼成粉体12部を担持させた。このようにして得られた成型品を炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させ、370℃で5時間焼成し本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。



また、ここで用いた予備焼成顆粒のX線回折の2θ値の測定結果、酸化セリウムの小さなピークを認めるがメインピーク(22.2度)と2番目に大きなピーク(28.5度)の強度比は100:34であり、得られた触媒の触媒活性成分についてもほぼ同様であった。また、得られた触媒の細孔分布を測定した結果、0.01~200μmの径を有する細孔の全容積を100とすると0.01~0.1μmの径を有する細孔の全容積が13、0.1~1μmの径を有する細孔の全容積が6、1~10μmの径を有する細孔の全容積が69、10~200μmの径を有する細孔の全容積が12であった。また、この触媒の摩損度は、0.3wt%、比表面積は2.0m²/gであった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表2に示す。

【0037】実施例14

酸化セリウムに代えて酸化ニオブ3.45部を用いた他は、実施例13と同様にして本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。

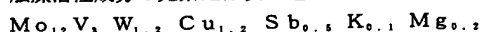


また、ここで用いた予備焼成顆粒のX線回折の2θ値の測定結果、酸化ニオブの小さなピークを認めるがメインピーク(22.2度)と2番目に大きなピーク(22.6度)の強度比は100:33であり、得られた触媒の触媒活性成分についてもほぼ同様であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表3に示す。

【0038】実施例15

攪拌モーターを備えた調合槽(A)に95℃の脱イオン水600部とタングステン酸アンモニウム16.26部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム18.22部、モリブデン酸アンモニウム110部を溶解する。次に、三酸化アンチモン粉末3.78部を加える。脱イオン水96部の入った調合槽(B)に硫酸銅15.56部と硝酸カリウム0.52部と硝酸マグネシウム2.66部を溶解し、その溶液を調合槽(A)に加え

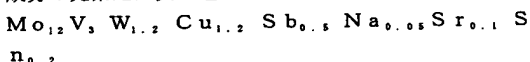
スラリー溶液を得た。以後の操作は、実施例11と同様にして本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。



また、ここで用いた予備焼成顆粒のX線回折の2θ値の測定結果、メインピーク(22.2度)と2番目に大きなピーク(27.3度)の強度比は100:41であり、得られた触媒の触媒活性成分についてもほぼ同様であった。また、得られた触媒の細孔分布を測定した結果、0.01~200μmの径を有する細孔の全容積を100とすると0.01~0.1μmの径を有する細孔の全容積が7、0.1~1μmの径を有する細孔の全容積が5、1~10μmの径を有する細孔の全容積が80、10~200μmの径を有する細孔の全容積が8であった。また、この触媒の摩損度は、0.6wt%、比表面積は1.5m²/gであった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表3に示す。

【0039】実施例16

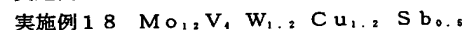
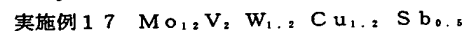
攪拌モーターを備えた調合槽(A)に95℃の脱イオン水600部とタングステン酸アンモニウム16.26部を加え、攪拌する。次に、メタバナジン酸アンモニウム18.22部、モリブデン酸アンモニウム110部を溶解する。次に、三酸化アンチモン粉末3.78部を加え、20分後に酸化すず1.56部を加える。脱イオン水96部の入った調合槽(B)に硫酸銅15.56部と硝酸ナトリウム0.22部と硝酸ストロンチウム1.10部を溶解し、その溶液を調合槽(A)に加えスラリー溶液を得た。以後の操作は、実施例11と同様にして本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。



また、ここで用いた予備焼成顆粒のX線回折の2θ値の測定結果、本発明の触媒の特徴である22.2度のピークを認めるが、酸化モリブデンに特有のピーク23~29度のピークはほとんど認められない。この結果は、得られた触媒の触媒活性成分についてもほぼ同様であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表3に示す。

【0040】実施例17~18

メタバナジン酸アンモニウム12.15部(実施例17)、同24.30部(実施例18)を用いた他は、実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は、下記の通りであった。



また、ここで用いた予備焼成顆粒のX線回折の2θ値の測定結果、本発明の触媒の特徴である22.2度のピー

クを認めるが、酸化モリブデンに特有のピーク23〜29度のピークはほとんど認められない。この結果は得られた触媒の触媒活性成分についてもほぼ同様であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表3に示す。

【0041】実施例19〜20

タングステン酸アンモニウム6.78部(実施例19)、同27.11部(実施例20)を用いた他は、実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は、下記の通りであった。

実施例19 $\text{Mo}_{1.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.2}, \text{Sb}_{0.2}$

実施例20 $\text{Mo}_{1.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.2}, \text{Sb}_{0.2}$

また、ここで用いた予備焼成顆粒のX線回折の2θ値の測定結果、実施例19では、本発明の触媒の特徴である22.1度のピークを認めるが、酸化モリブデンに特有のピークは認められない。同様に、実施例20では、本発明の触媒の特徴である22.2度のピークを認めるが、酸化モリブデンに特有のピークは認められない。これらの結果は、各実施例で得られた触媒の触媒活性成分についてもほぼ同様であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表3に示す。

【0042】実施例21

実施例1で得られた成型品を440℃で約2.5時間焼成した以外は、実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元素比は次の通りであった。

$\text{Mo}_{1.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Sb}_{0.2}, \text{Cu}_{1.2}$

また、得られた触媒の触媒活性成分のX線回折の2θ値の測定結果、メインピーク(22.2度)と2番目に大きなピーク(23.3度)の強度比は100:41であった。また、得られた触媒の摩損度は、0.4wt%であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表4に示す。

【0043】実施例22

実施例1で得られた成型品を480℃で約1.0時間焼成した以外は、実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分元素比は次の通りであった。

$\text{Mo}_{1.2}\text{V}, \text{W}_{1.2}, \text{Cu}_{1.2}, \text{Sb}_{0.2}$

また、この触媒の触媒活性成分のX線回折の2θ値の測定結果、メインピーク(22.2度)と2番目に大きなピーク(23.0度)の強度比は100:60であった。また、この触媒の摩損度は0.3wt%であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表4に示す。

【0044】実施例23

実施例1で得られた予備焼成粉体を用いて、成型時のバインダーにエチレングリコールの30重量%水溶液を用

いた以外は、実施例1と同様にして本発明の触媒を得た。得られた触媒のX線回折測定の結果は、アランダム担体に基づくアルミナのピークが検出されたが、その他のピークは予備焼成顆粒の結果とほぼ同様であった。また、このようにして得られた触媒の細孔分布を測定した結果、0.01〜200μmの径を有する細孔の全容積を100とした場合において、0.01〜0.1μmの範囲の径を有する細孔の全容積が11、0.1〜1μmの範囲の径を有する細孔の全容積が10、1〜10μmの範囲の径を有する細孔の全容積が67、10〜200μmの範囲の径を有する細孔の全容積が12であった。また、この触媒の摩損度は、0.6wt%、比表面積は2.2m²/gであった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を、表4に示す。

【0045】実施例24

実施例1で得られた予備焼成粉体24部と平均繊維長100μm、平均繊維径2.0μmのシリカアルミナ繊維1.2部を混合し混合物を得た。転動造粒機を用いて、気孔率34%、吸水率17%の3.5mmのアランダム担体34.8部に20重量%グリセリン水溶液3部を振りかけながら、上記混合物を被覆し、これを炉の温度を室温より毎時約70℃で昇温させながら、390℃で2.5時間焼成し触媒を得た。このようにして得られた触媒の細孔分布を測定した結果、0.01〜200μmの径を有する細孔の全容積を100とした場合において、0.1〜1μmの範囲の径を有する細孔の全容積が11、1〜10μmの範囲の径を有する細孔の全容積が72、10〜200μmの範囲の径を有する細孔の全容積が17であった。また、この触媒の摩損度は、0.1wt%であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表4に示す。

【0046】実施例25

実施例1で得られた予備焼成粉体22部と炭化珪素ウイスキー1部を混合した混合物23部、20重量%グリセリン水溶液5部、気孔率34%、吸水率17%の3.5mmのアランダム担体66部を用いたほかは実施例24と同様にして本発明の触媒を得た。このようにして得られた触媒の細孔分布を測定した結果、0.01〜200μmの径を有する細孔の全容積を100とした場合において、0.1〜1μmの範囲の径を有する細孔の全容積が15、1〜10μmの範囲の径を有する細孔の全容積が73、10〜200μmの範囲の径を有する細孔の全容積が12であった。また、この触媒の摩損度は、0.2wt%であった。このようにして得られた触媒を実施例1と同様に反応に供した。反応結果を表4に示す。

【0047】比較例1

三酸化アンチモンを使用しなかった以外は実施例1と同様にして触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活

性成分の元素比は次の通りであった

$\text{Mo}_{0.12}\text{V}_3\text{W}_{1.12}\text{Cu}_{1.12}$

このようにして得られた触媒を実施例 1 と同様に反応に供した。反応結果を表 5 に示す。

【0048】比較例 2

硫酸銅を使用しなかった以外は実施例 1 と同様にして触媒を得た。得られた触媒の酸素を除く触媒活性成分の元

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
反応温度 (°C)	250	230	255	250	255	260
Conv.	99.1	98.7	99.0	98.9	99.1	99.0
Sel.	98.5	98.2	98.2	98.4	98.0	98.3
Yield	97.6	96.9	97.2	97.3	97.1	97.3

【0050】表中 Conv.、Sel.、Yield はそれぞれアクリレン転化率、アクリル酸選択率、アクリル酸収率を表し単位は、モル%である。(以下、表 2～5 において

表 2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
反応温度 (°C)	255	250	260	265	250	255	250
Conv.	98.6	99.0	98.7	99.1	98.5	98.3	98.8
Sel.	98.9	98.1	98.0	97.0	97.7	96.4	97.2
Yield	97.5	97.1	96.7	96.1	96.2	94.8	96.0

【0052】

表 3

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
反応温度 (°C)	255	260	260	255	250	250	260
Conv.	98.6	98.6	97.8	99.1	98.5	98.5	98.7
Sel.	96.8	98.7	98.3	97.3	98.4	98.2	96.7
Yield	95.4	97.3	96.1	96.4	96.9	96.7	95.4

【0053】

表 4

	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
反応温度 (°C)	255	270	265	225	245
Conv.	99.3	98.3	98.7	99.3	98.9
Sel.	98.1	98.6	97.6	98.0	98.1
Yield	97.4	96.9	96.3	97.3	97.0

【0054】

【表 5】

表 5

	比較例 1	比較例 2
反応温度 (°C)	280	300
Conv.	98.0	98.8
Sel.	96.0	98.8
Yield	98.5	96.4

【0055】表 1～表 5 より明らかなとおり、本発明の 50

素比は次の通りであった。

$\text{Mo}_{0.12}\text{V}_3\text{W}_{1.12}\text{Sb}_{0.12}$

このようにして得られた触媒を実施例 1 と同様に反応に供した。反応結果を表 5 に示す。

【0049】

【表 1】

も同様)

【0051】

【表 2】

【表 3】

【表 4】

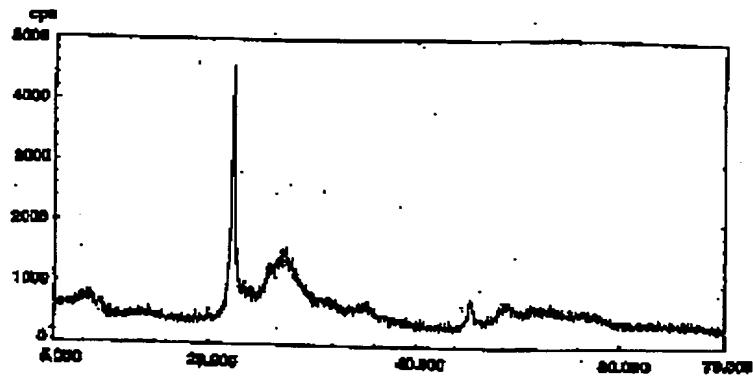
触媒は、比較用の触媒に比べ、約 10～70℃もの低温で高反応活性を示す。

【図面の簡単な説明】

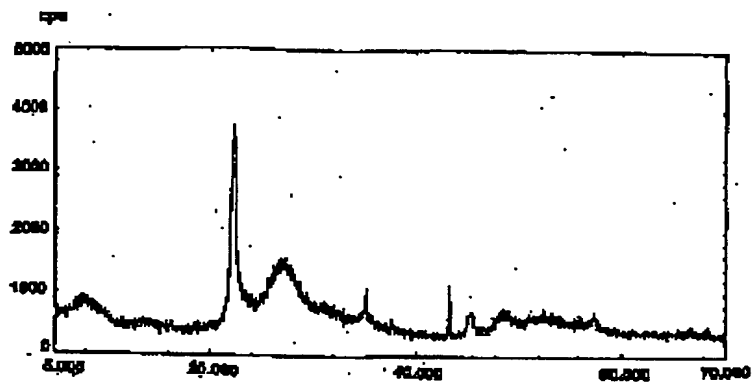
【図 1】実施例 1 で得られた予備焼成顆粒の X 線回折の測定結果。横軸は 2θ 値縦軸は cps を表す。

【図 2】実施例 1 で得られた触媒の X 線回折の測定結果。横軸は 2θ 値、縦軸は cps を表す。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 梅島 昌
群馬県佐波郡玉村町福良1195-15

(72) 発明者 瀬尾 純将
山口県厚狭郡山陽町大字郡2959-1

THIS PAGE BLANK (USPTO)